

快离子导体的核磁共振研究

王刚 李子荣

(中国科学院物理研究所)

近几年来,快离子导体的基础和应用研究都发展很快。这主要有两方面的原因:一方面因为快离子导体是一种具有液-固二象性的异常物态^[1],通过对它的研究,有可能揭示出一些新的物理现象,所以凝聚态物理学家对它很感兴趣;另一方面,快离子导体可以作为各种电池的固体电解质,它是解决能源问题的一个重要途径。同时还可以用它做成一些离子器件或电化学器件^[2],这引起其它领域的科学家对它的注意。随着研究工作的进展,可望形成凝聚态物理的一个重要分支——快离子导体物理学。

目前,研究快离子导体的方法很多,如电导率测量、核磁共振、X光衍射和中子散射、光散射、广延X射线精细吸收谱(EXAFS)等。其中核磁共振技术是一种不可忽视并获得了广泛应用的方法^[1-3]。其原因如下:

(1) 核磁共振研究的样品可以是单晶,也可以是多晶;可以是块料,也可以是粉末。核磁共振是用离子的原子核作为探针来研究快离子导体的,它对 Na^+ 、 Li^+ 、 F^- 、 H^+ 、 Cu^+ 等特别灵敏。这些离子的快离子导体正是目前人们最感兴趣的研究对象。

(2) 它可以作为新材料探索的筛选工具。最简单的筛选技术就是测量线宽随温度的变化,利用核磁共振谱线的运动变窄效应,有可能快速地筛选出具有高的离子迁移率的材料。

(3) 核磁共振研究能够给出材料中离子扩散运动的重要信息,例如激活能,跳跃时间和自扩散系数的直接测定。这对于了解快离子导体中离子运动的规律、快离子导体的结构特征以及相变性质都有重要意义。因此,它是离子动力学研究的一个重要手段。

下面对快离子导体的核磁共振研究作一简要物理

介绍。

一、核磁共振技术

首先,简述一下与快离子导体研究有关的核磁共振技术。

所有质量数为奇数的核自旋量子数都不为零,即 $I \neq 0$,而且核自旋大于零的那些核具有磁矩^[4]。如果把这种核置于静磁场当中,那么磁场就对核磁矩有一个作用力,从而使核磁矩在磁场当中具有一定的能量。核磁矩与外磁场 H_0 的相互作用能量为

$$W = -\gamma \hbar M H_0 = -g_N \mu_N H_0 M,$$

式中 γ 为核的迴磁比, $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常数, M 为核的磁量子数, g_N 为核的 g 因子, μ_N 为核磁子。由上式可见,核磁矩在磁场当中的能量是量子化的。这些不连续的能量值就是原子核的能级。相邻能级间的间隔(能量差)为

$$\Delta W = \gamma \hbar H_0 = g_N \mu_N H_0.$$

如果在垂直于外磁场的方向上施加一个射频磁场(H_1),当射频场的频率 ω 等于拉莫尔进动频率 ω_0 时,满足共振条件,即

$$\omega_0 = \gamma H_0. \quad (1)$$

这时,核自旋就会吸收射频场能量,从而使核自旋在相邻能级之间引起跃迁,这就是核磁共振。

核磁共振观测一般分为连续波方式和脉冲波方式两种^[2]。前者是把样品放在外加静磁场当中,样品受到射频场连续不断的作用。这样观察到的是核对频率的响应函数。核磁共振谱线的宽度、谱线的形状及其所包围的面积、谱线在频率或磁场刻度上的准确位置,反映了被测原子核的特性及其所处环境的特性。因此对线宽和线型的分析就能获得一定的结构和动力学

信息。

在脉冲波方式中,处在静磁场当中的样品,受到一个短而强的射频脉冲的作用。在脉冲之后,核系统就以特征时间 T_1 (自旋-晶格弛豫时间) 和 T_2 (自旋-自旋弛豫时间) 进行衰减。这样观察到的是原子核对脉冲的响应信号,称为自由感应衰减信号。这个信号是时间的函数,当然可以通过傅里叶变换将自由感应衰减信号转换成连续波方式测得的核磁共振谱。弛豫现象是由于物质的相互作用而发生的,弛豫时间则是描述这种相互作用的参数。 T_1 描述核自旋与周围环境(晶格)的相互作用。 T_2 描述核自旋与自旋之间的相互作用。此外还有一个参数,就是旋转坐标系中的自旋-晶格弛豫时间 $T_{1\rho}$, 可以通过“自旋锁定”实验来测定它。

在固体中,核与周围环境的相互作用主要有两种。一种是磁偶极相互作用,它主要影响核自旋 $I = 1/2$ 的波谱,例如 ^1H 和 ^{19}F 等。另一种是核的电四极矩相互作用,它是表征核电荷分布球对称程度的量,它也引起能级的分裂。它影响 ^{23}Na 等核自旋 $I > 1/2$ 的波谱。所以核的电四极矩相互作用是很重要的,对它进行研究可以得到更多的信息。限于篇幅,这里就不详细讨论了。

最后,变温技术对研究快离子导体是特别需要的,而且变温范围应当很宽。

二、离子扩散与核磁共振观测

用核磁共振研究快离子导体,动力学效应是很关键的课题。

现在,我们来考虑一个假想的固体 A_nB_m , 其A原子(核磁矩 $\mu_n = \gamma\hbar I^A$) 具有高的迁移率,而B原子是静止的。

首先假定A原子也是静止的,如果 $I^A = 1/2$, 那么它的共振性质仅由磁偶极相互作用所支配。如果 $I^A > 1/2$, 那么它的共振性质除了磁偶极相互作用外,还有电四极相互作用的影响。

然后假定A原子是运动的,由于A原子的运动,就会产生下面的两个结果:运动变窄效

应和对自旋-晶格弛豫时间产生影响。

自旋系统通常用相关时间(或跳跃时间) τ 来讨论^[5]。 τ 通过下式与温度 T 和激活能 Δ 有关:

$$1/\tau = 1/\tau_0 \exp(-\Delta/kT). \quad (2)$$

式中 $1/\tau_0$ 为幂前因子,或称为试跳频率(attempt frequency)。就快离子导体而言,粗略地认为 $1/\tau_0 \sim 10^{12}$ 秒⁻¹(光学声子频率)。 k 为玻耳兹曼常数。 τ 在两个重要的方面影响核磁共振结果:

1. τ 对谱线宽度的影响

如果A原子的 τ 足够长,也就是说它的倒数(相关频率)小于静态谱线加宽或分裂的话,即 $1/\tau \ll \Delta\omega_d$ ($\Delta\omega_d$ 表示特征线宽,即刚性点阵线宽),那么就能够观测到静态谱。相反地,如果 $1/\tau \gg \Delta\omega_d$ 的话,那么就观测不到静态谱,而只能看到一条单线。当 τ 随温度的增加而进一步降低时,谱线的线宽 $\Delta\omega$ 将进一步减少。此时线宽可表示为 $T_2^{-1} = \langle \Delta\omega_d^2 \rangle \tau$ 。换句话说,由于固体中核磁共振谱线加宽的主要原因是核间的磁偶极-偶极相互作用,所以当温度升高时,离子的热激活增强,并将消除激活离子的核和所有其它核间的磁偶极-偶极相互作用,使 T_2 变长,线宽也就变窄了。这种当原子核彼此作快速的相对运动时线宽会减少的效应,就称为运动变窄效应(见图1)。由这样的实验可

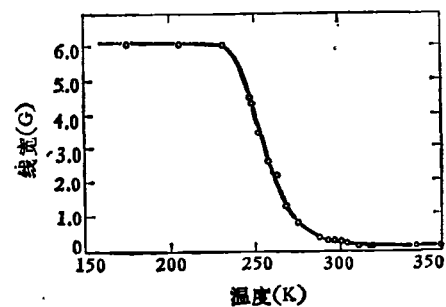


图1 金属锂中原子核扩散对 ^7Li 核磁共振谱线线宽的影响以直接测出原子(或离子)由一个点阵位置跳到另一个点阵位置的跳跃时间,这是因为在运动变窄开始时, $\Delta\omega_d\tau \sim 1$ 。

如果线宽只是由于偶极效应引起的话^[6],

那么变窄曲线就可以应用 BPP 理论(一种处理运动变窄效应的理论)^[7], 利用离子的跳跃频率来进行分析。

如果把 τ 理解为离子从一个点阵位置跳跃到另一个点阵位置的平均时间, 则可以应用 BPP 理论来研究晶体中的离子运动。Gutowsky 和 Pake 对 BPP 理论作了修正, 给出了从一确定的线宽 A 转变到一较窄的线宽 D 的关系^[8]:

$$\nu_j = \alpha W / \tan \left[\frac{\pi}{2} \left(\frac{W^2 - D^2}{A^2 - D^2} \right) \right], \quad (3)$$

式中 ν_j 是离子在两个位置之间的跳跃频率, W 是测量的核磁共振谱线的线宽(与温度有关), α 是大约为 1—10 的常数, A 是刚性点阵线宽, D 是较窄共振谱线的线宽。

前面给出的(2)式可以改写为

$$\nu_j = \nu_0 \exp(-\Delta/kT), \quad (4)$$

或

$$\ln(\nu_j/\alpha) = \ln(\nu_0/\alpha) - \Delta/kT,$$

这就是 Arrhenius 表达式。

利用(3)和(4)式, 就可以求出与谱线的运动变窄相联系的激活能 Δ 和试跳频率 ν_0 。但是, 对于含 ^7Li 的玻璃、聚合物和其它一些离子导体, 这样算出的 Δ 和 ν_0 值与从电导率测量得到的值偏差较大。为此, Hendrickson 和 Bray 在上述理论的基础上提出了一个运动变窄的唯象方程^[9](简称 HB 方程)。它的简化形式为

$$\ln \left(\frac{1}{W} - \frac{1}{A} \right) = \frac{-\Delta}{kT} - \ln \left(\frac{1}{B} - \frac{1}{A} \right), \quad (5)$$

式中 B 是离子激活的线宽。

如果以 $1000/T$ 为横坐标, 以 $\left(\frac{1}{W} - \frac{1}{A} \right)$ 的半对数为纵坐标作图, 就可以得到斜率为 Δ/k 和 y 轴上的截距为 $\left(\frac{1}{B} - \frac{1}{A} \right)$ 的一条直线, 则可得 B 和 Δ 值, 或者也可以用最小二乘法拟合来得到它们。

从上面的叙述可以看到, 观测线宽具有快和操作方便的优点。而且, 用(3)和(4)式来处理实验数据, 可得到与扩散过程有关的跳跃频率 ν_j , 激活能 Δ 和幂前因子 ν_0 。所测得的吸收谱线的线宽是随温度而变的, 如图 2 所示。线

宽的大小取决于离子的位置和运动状态。很高温度下的线宽(曲线的平直部分)相当于离子的自由平移, 它的宽度由静磁场的不均匀性来确定, 一般是略低于 100 毫高斯。在很低的温度下, 不会出现离子的运动, 曲线中间的平直部分, 其大小仅由晶体中离子的位置来确定, 可利用 Van Vleck 的二次矩公式来计算^[10]。



图 2 线宽随温度的变化曲线

在最初筛选新材料时, 由于室温下的线宽是存在离子运动的可靠标记, 所以不必测定完整的变窄曲线。在室温下, 氢、锂和钠在快离子导体中的跳跃频率至少应当是 10^6秒^{-1} 。大多数快离子导体的激活能约为 0.19—0.20 电子伏^[2,6]。因此, 要具有这样的跳跃频率, 其谱线变窄一半的温度必须不高于 -100°C 。如果存在快离子传输的话, 在 25°C 时, 其核磁共振谱线应当基本上是完全变窄的, 即 100 毫高斯。以上可作为新材料筛选时的根据。

目前, 谱线宽度研究的一个主要缺点是^[2]: 它们可对小频率范围 ($1/\tau \sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{秒}^{-1}$) 内的原子运动进行观测, 而对频率 $1/\tau > 10^6 \text{秒}^{-1}$ 的运动信息(这正是研究扩散所感兴趣的)必须通过外推法求得, 而且观测的是跳跃频率, 并不是扩散系数。

2. τ 对弛豫过程的影响

弛豫时间是和物质结构与性质有关的参数。因此准确地测量弛豫时间, 对于研究物质的结构、性质和相互作用的机理有着重要意义。从核磁共振实验中能够测量的一个重要参数就是 T_1 。它是描述系统纵向核磁化强度从不平衡态向平衡态恢复的时间常数。在磁偶极-偶极相互作用的简单情况下, T_1 通过下式与相关

时间 τ 有关^[3,5,11]:

$$1/T_1 = \langle \Delta\omega_d^2 \rangle \left[\frac{\tau}{1 + (\omega_0\tau)^2} + \frac{4\tau}{1 + (2\omega_0\tau)^2} \right]. \quad (6)$$

由上式可求得, 在高温区 ($\omega_0\tau \ll 1$) $T_1 = T_2$. 由(6)式可预言: 当 $\omega_0\tau \sim 1$ 时, T_1 有一极小值; 当 $\omega_0\tau \gg 1$ 时, $T_1^{-1} \propto \omega_0^{-2}\tau^{-1}$; 当 $\omega_0\tau \ll 1$ 时, $T_1^{-1} \propto \tau$. 图 3 给出了(6)式第一项的对数曲线. 由图可见, 低于 T_1 极小值 (长 τ) 时, T_1 正比于 τ ; 高于 T_1 极小值时, T_1 正比于 $1/\tau$. 因此, 在高于或低于 T_1 极小值时, 从 $\log T_1$ 与 $1/T$ 的关系曲线的斜率就可求出激活能, 并当观测到 T_1 极小值时, 也可求出 τ . 但须注意, 如果相关时间有一个宽的分布, 则按此方法求出的激活能可能有差错.

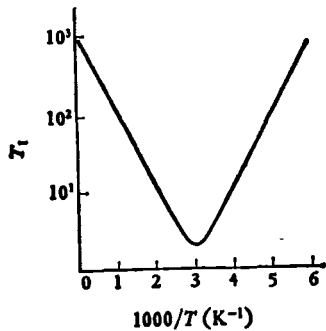


图 3 T_1 与 $1/T$ 的普遍关系

对于复杂的情况, 这里就不讨论了. 但结论是类似的, 即对于更完善的三维扩散模型都可预言: 在 $\omega_0\tau \gg 1$ 的范围内, $T_1^{-1} \sim \omega_0^{-2}\tau^{-1}$; 在高温范围 ($\omega_0\tau \ll 1$) 内, $T_1^{-1} \sim \tau$, 与频率无关. 其差别是与 T_1^{-1} 极大值的情况有关.

对于 T_2 , T_{1p} 与 τ 的关系^[3,5,11], 这里从略. 图 4 给出了根据 BPP 理论所预言的瞬态弛豫参数随温度的变化曲线.

图 4 显示了瞬态测量的一些关键特征. 在低温下, $1/T_2 > 1/T_{1p} > 1/T_1$; 在高温下, 这三个量变为相等. 利用 $1/T_2$, $1/T_{1p}$ 和 $1/T_1$ 的半对数与 $1/T$ 的关系曲线, 可求出离子运动的激活能. 而且从 $1/T_1$ 或 $1/T_{1p}$ 的极大值位置, 又可准确地定出 τ .

弛豫时间的测量比线宽的测量能够给出更多的信息. 当然, 前者比后者要困难得多.

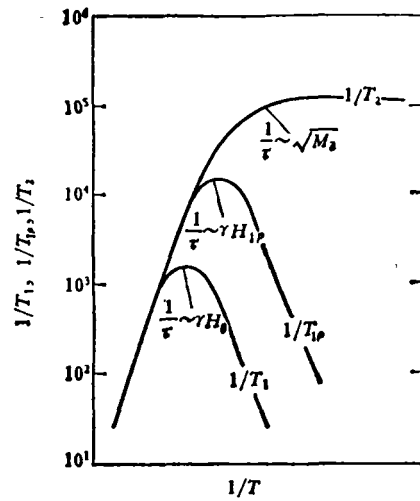


图 4 BPP 理论中瞬态弛豫参数 T_1 , T_{1p} 和 T_2 随温度 T 的变化曲线

此外, 扩散的直接探测是利用所谓的脉冲场梯度法^[2,12]. 但测量的是大于 10^{-9} — 10^{-8} cm²/s 的扩散系数.

三、研究概况^[2,3,11]

关于快离子导体的核磁共振研究, 目前已对 ²³Na, ⁷Li, ¹H, ²⁷Al, ¹²⁷I, ¹⁹F, ⁵¹V, ⁸⁷Rb, ⁶³Cu 等在不同材料中的行为进行了程度不同的研究. 表 1 列出了几个扩散速度快的核与它们的一般特性.

表 1 扩散速度快的核的特性

	¹ H	² D	⁷ Li	²³ Na	¹⁹ F
自旋	1/2	1	3/2	3/2	1/2
磁偶极强度(kHz)	30	3	10	8	30
电四极强度(kHz)	0	10—200	10—100	2000	0

1. 锂离子导体

锂的 $\gamma = 1.6$ kHzG⁻¹, 具有中等大小的四极矩. 因此就利用核磁共振来研究离子运动而言, 它是一个理想的选择物.

Li₃N 是已知的锂离子电导率较高的固体电解质(在中等温度). 两个中心跃迁及两对伴线的存在, 表明 Li⁺ 占有两种不等效位置. 研究结果表明, 在两类锂(经受不同的四极耦合)

之间存在有化学交换和在 500K 以上出现准液态。但是, T_1 的测量没有给出此转变的迹象, 而是显示出相当复杂的行为。这可能是两种弛豫机制导致了不同的频率相关性。

β -LiAlSiO₄ 是一维的离子导体。已经用高度相关的一维运动和在 500K 附近的有序-无序转变解释了 T_1 与频率无关的反常特性。

Li₂Ti₃O₇ 显示了异常低的幂前因子 ($\nu_0 = 4 \times 10^7$ Hz)。图 5 给出了 Li₂Ti₃O₇ 中 ⁷Li 的 T_1 , T_2 分别与 $1/T$ 的关系曲线。 α -Li₃AlO₄ 和 β -Li₃AlO₄ 的离子扩散研究指出了顺磁杂质对自旋弛豫的重要影响。

除了 Li₃N 以外, 上述材料在室温下都没有显示出很快的离子传输, 而是给出了相当大的激活能。

此外, 对混合导体, 如 Li_xTiS₂ ($0 < x \leq 1$), Li₁XSe₂ (X 是各种过渡金属), Li_xNiPS₃ ($0 < x \leq 1.29$), LiAl 等也进行了研究。

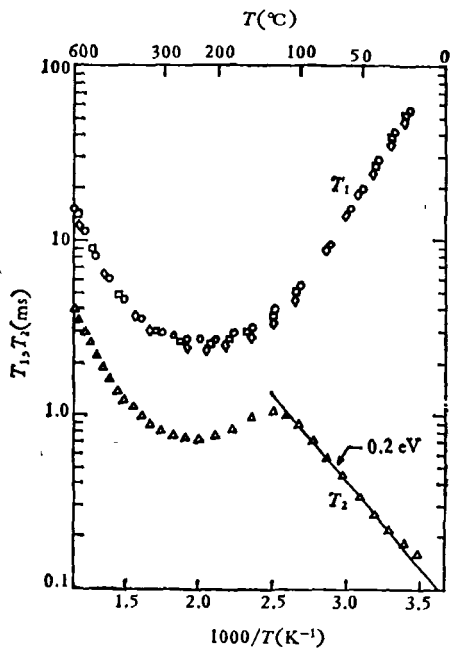


图 5 Li₂Ti₃O₇ 中 ⁷Li 的 T_1 , T_2 分别与 $1/T$ 的关系曲线 (T_2 的数据是在 23.5MHz 下得到的; T_1 的数据是在 8.5 MHz, 16.0MHz 和 23.5MHz 下得到的, 分别用符号 \diamond , \square , \circ 表示)

2. 钠离子导体

钠的 $\gamma = 1.1\text{kHzG}^{-1}$, 四极矩 $Q = 0.1$ 靶。

物理

因此 ²³Na 的四极矩与它周围环境之间的相互作用影响其共振性质。²³Na 的研究比 ⁷Li 的研究更为深入。但多数研究是集中在 Na- β -Al₂O₃ 上。图 6 给出了其中 ²³Na 的 $\ln T_1$ 随 $1000/T$ 的变化曲线。研究的显著特点是利用激活能的分布来解释自旋-晶格弛豫时间。从高于 197K 的共振谱线的宽度变窄, 得到的激活能为 0.1 电子伏。它略低于从电导率测量得到的 0.12 电子伏。 T_1 的测量指出还存在一个激活能, 即当 $T > 500\text{K}$ 时, 激活能为 0.21 电子伏。Walstedt 等人认为, 它是由于离子与离子间的相互作用和在局域晶格势中带电缺陷所引起的空间涨落造成的。

此外, 对 Na_xTiS₂ ($x = 0.20, 0.40, 0.49, 0.65, 0.80, 1.00$), Na_{0.7}Zr_{0.3}In_{0.7}S₂ 也进行了研究。

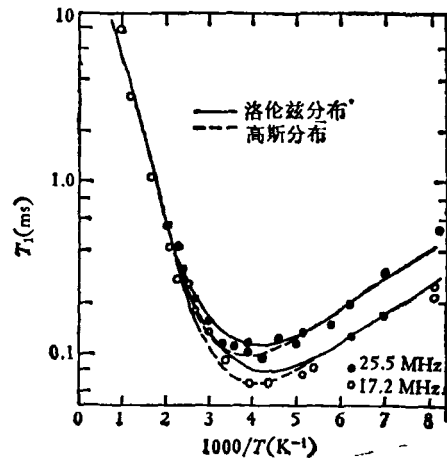


图 6 Na- β -Al₂O₃ 中 ²³Na 的 $\ln T_1$ 随 $1000/T$ 的变化曲线

3. 氟离子导体

氟的 $\gamma = 4.0\text{kHzG}^{-1}$, 由于不存在四极相互作用, 所以对于核磁共振研究来说, 氟核是最适合的。已对 PbF₂, CaF₂, SrF₂, BaF₂, LaF₃, CeF₃ 等进行了研究。图 7 给出了单晶 BaF₂ 中 ¹⁹F 的 T_1 , $T_{1\rho}$ 和 T_2 与 T 的关系曲线。

在熔化温度 T_m 以下, 在一些氟离子导体中观测到了具有熔化物的电导率。这是由于有序-无序转变发生在 $T_c < T_m$ 所致。PbF₂ 具有最低的 T_c 。在低于 500K 时, 弛豫时间的测量符合 BPP 理论, 并与电导率测量的数据相一致。

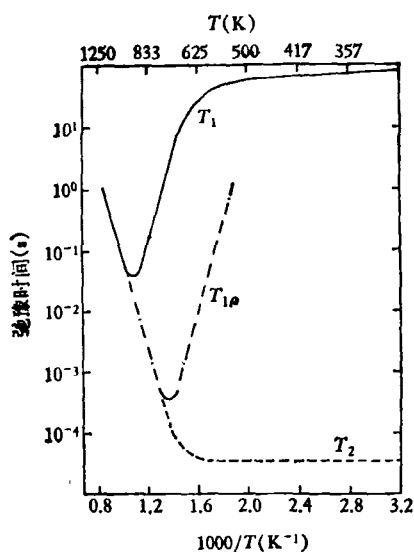


图7 单晶 BaF₂ 中 ¹⁹F 的 T₁, T_{1ρ} 和 T₂ 分别与 T 的关系曲线
 T₁: H₀ // <110>;
 T_{1ρ}: H₁ = 12G, H₀ // <110>;
 T₂: H₀ // <110>

在高于 500K 时, 则与 BPP 理论有偏差。

在萤石晶体中, 磁杂质对自旋弛豫有着重要的影响。对掺 Mn 的 PbF₂ 进行了研究, 对掺杂的 LaF₃, CaF₂ 等也进行了研究。

从氟离子导体的核磁共振研究中可以看到, 如果要区别高度相关运动的影响和磁杂质引起的影响, 就应当伴随有电子顺磁共振的研究。

4. 其它离子导体

对银离子导体 (如 AgI, RbAg₄I₅ 等)、质子导体 (如 H_xWO₃, LaNi₅H₆ 等) 也进行了研究, 这里就不介绍了

表 2 列出了一些离子导体的 1/τ₀, Δ 以及测量这些量所使用的技术 (核磁共振谱线线宽 Δω, 弛豫时间 T₁, T₂ 和 T_{1ρ})。

从上述情况可以看到, 快离子导体的核磁共振研究的理论和技术都需要改进和发展。还

表 2

离子导体	运动离子	1/τ ₀ (s ⁻¹)	Δ(eV)	技术
H _{0.46} WO ₃	H	10 ⁷	0.17	T ₁ , T ₂ , T _{1ρ}
H _x WO ₃	H	10 ¹⁰	0.13	Δω
(NH ₄) _{0.33} WO ₃	NH ₄ /H	10 ⁷	0.14	Δω
(NH ₄) _{0.33} WO ₃	NH ₄ /H	3 × 10 ⁶	0.08	Δω
(NH ₄) ₄ Fe(CN) ₆ · H ₂ O	NH ₄ /H	10 ⁹	0.20	Δω
Li _{0.33} V ₂ O ₅	Li	10 ⁶	0.07	T ₂
Li _{1-x} V ₃ O ₈	Li	10 ⁷ —10 ⁸	0.31	Δω
Li ₂ Ti ₃ O ₇	Li	4 × 10 ⁷	0.20	T ₂
Na-β-Al ₂ O ₃	Na	3 × 10 ¹¹	0.15	T ₁
PbF ₂	F	9 × 10 ¹⁴	0.7	T ₁
LiAlSiO ₄	Li	5 × 10 ⁷	0.8	Δω
CuI	Cu/I	5 × 10 ¹¹	0.5	Δω
LaNi ₅ H ₆	H	2 × 10 ¹²	0.25	Δω, T _{1ρ}
Li _{2.15} B _{0.15} C _{0.85} O ₃	Li	10 ⁸	0.06	Δω

存在以下一些基本的问题需要解决:

(1) 维数的影响

在离子导体中, 经过时间 t 以后, 离子返回到它的初始位置的几率随着维数的减少而增加。对于三维的离子导体, 频谱密度 J(ω) 不依赖于 ω; 对于二维的离子导体, J(ω) 随 lnω 而发散; 对于一维的离子导体, J(ω) 随 ω^{-3/4} 而发散。低维数的影响, 可能导致运动变窄情况

下的激活能与电导率测量的值有偏差。

(2) 反常的幂前因子

在一些快离子导体中, 发现 ν₀ 值的范围在 10⁷—10⁹Hz 之间, 显然是很小的。现已提出两种解释 (欠阻尼的布朗运动和维数的影响), 这里涉及到相关跳跃的问题。

(3) 顺磁杂质的影响

在离子晶体中, 少量的顺磁杂质对自旋-晶

格弛豫的影响是一个棘手的问题。当顺磁杂质的浓度在 10—100ppm 时,就对自旋-晶格弛豫机制产生显著的影响,也直接影响了导电平面。此外,有序-无序转变也对系统的核弛豫有着重要的影响。

感谢陈立泉、薛荣坚等同志对本文提出了宝贵意见。

参 考 文 献

- [1] M. B. Salamon (ed). *Physics of Superionic Conductors*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1979).
- [2] P. Hagenmuller, W. Van Gool (ed.), *Solid Electrolytes; General Principles, Characterization, Materials, Applications*, Academic Press, New York, (1978).
- [3] J. B. Boyce, B. A. Huberman, *Physics Reports*, 51(1979), 189.
- [4] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1978).
- [5] H. S. Story et al., *Superionic Conductors*, ed. by G. D. Mahan, W. L. Roth, Plenum Press, (1976).
- [6] M. S. Whittingham, *Fast Ion Transport in Solids*, ed. by W. van Gool, North-Holland Publ., (1973), 430.
- [7] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.*, 73(1948), 679.
- [8] H. S. Gutowsky and G. E. Pake, *J. Chem. Phys.*, 18(1950), 162.
- [9] J. B. Hendrickson and P. J. Bray, *J. Mag. Res.*, 9(1973), 341; *J. Chem. Phys.*, 61(1974), 2754.
- [10] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 74(1948), 1168.
- [11] C. Berthier, *Fast Ion Transport in Solids*, ed. by Vashishta, Mundy, Shenoy, North-Holland, inc., (1979), 191.
- [12] R. M. Cotts, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 76(1972), 760.

量子频标与波谱谱线的频移和增宽

王 义 道 王 庆 吉

(北京大学无线电电子学系)

量子频率标准(或原子钟)是应用波谱学就建立起来的精密准确的时间频率测量设备,在现代科学技术上有广泛用途和深远影响。目前,量子频标的频率稳定性和准确度均已分别达到 14^{-14} 和 10^{-15} 数量级,利用量子频标进行时间频率测量可以得到当代科学测量最高的精密度和准确度。这使一些物理学理论,如量子电动力学、广义相对论所预言的某些效应(如 Lamb 移位、电子反常磁矩、引力“红移”和引力波等),已经并将继续在精确时间频率测量的基础上得到发现和检验,促进了现代物理学的发展。近些年来,科技界出现了这样一种倾向,即尽可能用一定物理规律把其它物理量(如长度、电压、温度等)转换成频率量进行测量,以提高其测量精确度。一些国家正在进行关于时间和长度计量基准统一问题的研究,如能实现,不仅对计量学,而且对整个物理学必将带来深远影响。

物理

量子频标是利用某些频率极其稳定、线宽很窄的波谱谱线以产生标准频率或时间讯号的装置。实现量子频标的基本方法,或是用高稳定谱线的中心频率对外加讯号源(如石英晶体振荡器或激光器)频率进行自动控制,使后者输出的频率稳定在原子或分子谱线上,铯原子束、铷汽泡频标及碘或甲烷饱和吸收稳定的氦氖激光器均属此类;或是把发射高稳定谱线的原子系统做成激射器,使其主动产生频谱极纯的辐射,氢原子钟属于此类。获得中心频率十分稳定、不受外界干扰、线宽很窄的谱线是研制量子频标的中心课题。因此,弄清各种因素对谱线频率的影响,揭示其物理机理和数量关系,研究谱线宽度的成因及其克服方法,对发展量子频标是十分重要的,这些问题的研究也将促使我们对辐射场与实体粒子相互作用细节有更深入的了解。

本文将对辐射场与实体粒子相互作用过程